

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-149892

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl.

C23C 16/34
H01L 21/28
H01L 21/285
H01L 21/3205

(21)Application number : 2002-318776

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC

(22)Date of filing : 31.10.2002

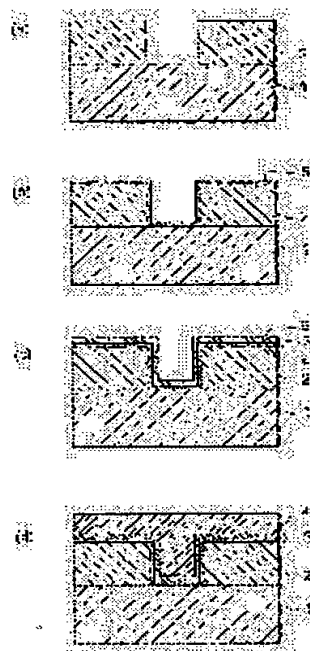
(72)Inventor : YOKOYAMA YASUNORI
HIZUME SHUNICHI

(54) METHOD OF FORMING TITANIUM NITRIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a TiN film by which the uniformity of the film thickness or film quality in a TiN film can be improved.

SOLUTION: In the method of forming a TiN film, at first, a first TiN film 5 is formed on the film forming face (silicon oxide) 2 in a substrate 1 by a first film forming gas consisting of gaseous TiCl_4 and gaseous NH_3 controlled so that the gaseous TiCl_4 lies in a feed rate-determining state. Next, a second TiN film 6 is formed on the first TiN film 5 by a second film forming gas consisting of gaseous TiCl_4 and gaseous NH_3 controlled so that the gaseous TiCl_4 lies in a reaction rate-determining state. Thus, the film thickness or film quality of the first and second TiN films 5 and 6 are made uniform on the whole.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149892

(P2004-149892A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.Cl.⁷

C23C 16/34
H01L 21/28
H01L 21/285
H01L 21/3205

F I

C23C 16/34
H01L 21/28 301R
H01L 21/285 C
H01L 21/88 R

テーマコード (参考)

4K030
4M104
5F033

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-318776 (P2002-318776)
(22) 出願日 平成14年10月31日 (2002.10.31)

(71) 出願人 390040660
アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド
APPLIED MATERIALS, INCORPORATED
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95054 サンタ クララ ハウアーズ アベニュー 3050

(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100094318
弁理士 山田 行一

(74) 代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

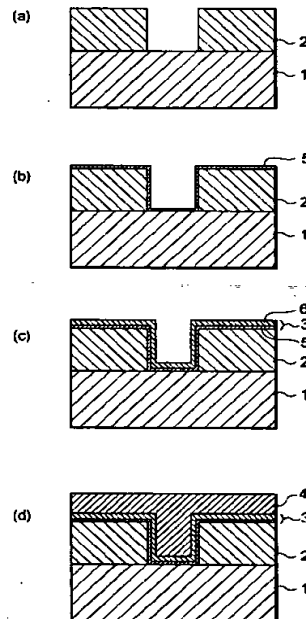
(54) 【発明の名称】 窒化チタン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 T i N膜の膜厚又は膜質の均一性をより向上させることのできるT i N膜形成方法を提供すること。

【解決手段】 本発明によるT i N膜の形成方法は、まず、T i C l₄ ガスが供給律速となるよう調整されたT i C l₄ ガスとNH₃ ガスからなる第1の成膜ガスにより第1のT i N膜5を基板1の被膜形成面（酸化珪素）2上に形成し、次いで、T i C l₄ ガスが反応律速となるよう調整されたT i C l₄ ガスとNH₃ ガスからなる第2の成膜ガスにより第2のT i N膜6を第1のT i N膜5上に形成することを特徴とする。これにより、第1と第2のT i N膜5、6は全体として膜厚又は膜質が均一なものとなる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板の酸化珪素表面又は珪素表面上に窒化チタン膜を形成する方法において、
前記基板が配置された処理チャンバ内に塩化チタンガスとアンモニアガスを主成分とする第1の成膜ガスを導入し、前記基板の前記被膜形成面上に第1の窒化チタン膜を熱CVD法により成膜する第1ステップと、
前記第1ステップの後、前記処理チャンバ内に塩化チタンガスとアンモニアガスを主成分とする第2の成膜ガスを導入し、前記第1の窒化チタン膜上に第2の窒化チタン膜を熱CVD法により成膜する第2ステップと
を含み、

10

前記第1の成膜ガス中の塩化チタンガスが熱化学反応における供給律速となり且つアンモニアガスが反応律速となるよう塩化チタンガス及びアンモニアガスのそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整し、
前記第2の成膜ガス中の塩化チタンガスが熱化学反応における反応律速となり且つアンモニアガスが供給律速となるよう塩化チタンガス及びアンモニアガスのそれぞれの前記処理チャンバ内への導入量を調整したことを特徴とする窒化チタン膜の形成方法。

【請求項2】

前記第1の窒化チタン膜の膜厚は100オングストローム(10nm)以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化チタン膜の形成方法。

20

【請求項3】

前記第1の窒化チタン膜と前記第2の窒化チタン膜の厚さの総計は150～500オングストローム(15～50nm)であることを特徴とする請求項2に記載の窒化チタン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば半導体製造等で用いられる成膜技術に関し、特にCVD(化学気相堆積)法により形成される窒化チタン(TiN)膜の膜質ないしは膜厚の均一性を向上させるための手段に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

近年、半導体製造においては、配線形成やコンタクトホールの埋込み等のために、タンゲステン(W)やアルミニウム(Al)を成膜する方法が広く採用されている。また、W膜やAl膜を二酸化珪素(SiO₂)膜等の被膜形成面(下地層)上に直接形成した場合、被膜形成面にWやAlの拡散が生じて膜質が不安定なものとなるおそれがあるため、従来においては、被膜形成面上にTiN膜を形成し、その上にW膜又はAl膜を形成することとしている(特許文献1参照)。

【0003】

TiN膜の成膜方法としては、塩化チタン(TiCl₄)ガス及びアンモニア(NH₃)ガスを用いての熱CVD法が一般的である。また、近年の半導体デバイスの高集積化、微細化に伴って良好なステップカバレッジを得ることが必要なことから、TiCl₄ガスの導入流量をNH₃ガスの流量に対して熱化学反応的に供給過多の状態、すなわちTiCl₄ガスが熱化学反応における反応律速となる状態とすることが一般的であった。例えば、NH₃ガスを100sccmの流量で処理チャンバに導入した場合、TiCl₄ガスを170m³/m程度の流量としている。

40

【0004】

【特許文献1】

特開平7-201779号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

50

ところで、TiN膜の形成は、SiO₂膜のような酸化珪素表面や珪素単結晶表面の全域にわたり膜厚ないしは膜質が可能な限り均一となるよう行うことが望ましい。

【0006】

そこで、本発明は、上述したような従来の方法よりも更にTiN膜の膜厚ないしは膜質の均一性が向上する新規なTiN膜形成方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明によるTiN膜の形成方法は、半導体ウェハ等の基板が配置された処理チャンバ内にTiCl₄ガスとNH₃ガスを主成分とする第1の成膜ガスを導入し、基板の酸化珪素表面又は珪素表面上に第1のTiN膜を熱CVD法により形成する第1ステップと、第1ステップの後、処理チャンバ内にTiCl₄ガスとNH₃ガスを主成分とする第2の成膜ガスを導入し、前記第1のTiN膜上に第2のTiN膜を熱CVD法により成膜する第2ステップとを含み、前記第1の成膜ガス中のTiCl₄ガスが熱化学反応における供給律速となり且つNH₃ガスが反応律速となるようTiCl₄ガス及びNH₃ガスのそれぞれの処理チャンバ内への導入量を調整し、第2の成膜ガス中のTiCl₄ガスが熱化学反応における反応律速となり且つNH₃ガスが供給律速となるようTiCl₄ガス及びNH₃ガスのそれぞれの処理チャンバ内への導入量を調整したことを特徴としている。なお、酸化珪素は、SiO₂の他、同様な性質を有するSiOC、SiONであってもよい。

【0008】

本発明の方法によれば、第1のTiN膜及び第2のTiN膜から成る膜を1層のTiN膜として見た場合、このTiN膜は、従来の方法によるTiN膜（本発明でいうところの第2のTiN膜のみの膜）に比して、膜質ないしは膜厚がより均一なものとなる。

【0009】

なお、第1のTiN膜の膜厚は100オングストローム（10nm）以下、好ましくは30～100オングストローム（3～10nm）、より好ましくは50～70（3～7nm）であり、第1のTiN膜と第2のTiN膜の厚さの総計は150～500オングストローム（15～50nm）であることが好適である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。図1は、本発明の方法によって半導体ウェハ（基板）1上のSiO₂膜2の上にTiN膜3を形成し、更にその上にW膜4を形成する場合の手順を示す図である。

【0011】

まず、熱CVD装置の処理チャンバ（図示しない）内にSiO₂膜2が既に形成された半導体ウェハ1（図1の（a）参照）を搬入すると共に、処理チャンバ内を約10Torr（1333.22Pa）に減圧する。次いで、処理チャンバ内を加熱し、半導体ウェハ1を600～750℃程度（例えば680℃）の高温とする。ここで、TiCl₄ガス及びNH₃ガスを主成分として含む第1の成膜ガスを処理チャンバ内に導入して、熱化学反応させると、半導体ウェハ1上に薄い第1のTiN膜5が形成される（図1の（b）参照）。

【0012】

この処理では、NH₃ガスが熱化学反応の反応律速となるような流量とする。すなわち、例えばTiCl₄ガスの流量を10～100m³/mの小流量としているのに対し、NH₃ガスは500Scmの大流量としている。このようにNH₃に反応を支配させることで、ステップカバレッジは低くなるが、十分なNH₃ガスをウェハ全面に吸着させTiCl₄が導入された際にウェハ全面に吸着したNH₃と反応することで均一な膜が形成されるという理由から、被膜形成面、すなわちSiO₂膜2上に、引き続き成膜される第2のTiN膜6の成長に有効な核ないしは種となるべき膜が形成されると考えられる。

【0013】

10

20

30

40

50

第1のTiN膜5の厚さは100オングストローム(10nm)以下、好ましくは約30~100オングストローム(3~10nm)、より好ましくは約50~70オングストローム(5~7nm)程度である。30オングストロームよりも薄いと、TiN膜成長の核としての機能が十分に発揮されず、また、100オングストロームを越えると、ステップカバレッジに悪影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0014】

第1のTiN膜5が形成されたならば、第1の成膜ガスを処理チャンバから排出する。そして、前記処理チャンバ内の真空度及び温度を第1のTiN膜5の成膜時と同等に保った状態で、第2の成膜ガスを導入し、熱化学反応により第2のTiN膜6を第1のTiN膜5上に形成する。第2の成膜ガスは第1の成膜ガスと同様、 TiCl_4 ガス及び NH_3 ガスを主成分とするが、 TiCl_4 ガスが反応律速となるよう調整されている。具体的には、 TiCl_4 ガスの流量が例えば170m³/mである場合、 NH_3 ガスの流量を100Sccm程度とすることが好ましい。この第2の成膜ガスは上述した従来方法における成膜ガスと同等のものであるので、ステップカバレッジは良好であり、第1のTiN膜5によってカバーできなかった部分も埋めることができる。また、先に第1のTiN膜5が形成されているので、第2のTiN膜6は第1のTiN膜5を核ないしは種として安定して成長していく。その結果、第1と第2のTiN膜5、6からなるTiN膜8は、第2の成膜ガスで第2のTiN膜のみを SiO_2 膜上に直接形成する従来方法に比して、より均一な膜質又は膜厚となる。

【0015】

第1と第2のTiN膜5、6の膜厚の総計が所定値に達したならば、従来一般に行われているように、別の熱CVD装置(図示しない)に半導体ウェハ1を移し、タンゲステンヘキサフルオライド(WF_6)及びシラン(SiH_4)又は H_2 を処理チャンバ内に導入して熱化学反応によって第2のTiN膜6上にプラケットW膜4を形成する。勿論、均質で且つ膜厚が均一である第2のTiN膜6上に形成されたW膜4の膜質も向上される。W膜4の被膜形成面に対する拡散防止という観点では、第1と第2のTiN膜5、6の膜厚の総計は150~500オングストローム(15~50nm)程度であることが好適である。なお、500オングストロームまでとしたのは、その値を越えた場合、第1のTiN膜5の効果が薄れるため、膜質等の均一性は低下すると考えられるからである。

【0016】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されないことは言うまでもない。例えば、第1及び第2の成膜ガスには、他のガスが含まれていてもよい。また、TiN膜8上に形成される膜はAl膜やその他の材質の膜であってもよい。更に、TiN膜の下地も SiO_2 に限られず、 SiON 、 SiOC 等の他の酸化珪素であってもよく、また、珪素でもよい。

【0017】

【実施例】

次に、本発明のTiN膜成膜方法により実際にTiN膜を形成し、その膜質の均一性を検討した2つの実験の結果について述べる。第1の実験では、第1のTiN膜の有無による膜質等の均一性の違いを検討した。また、第2の実験では、第1のTiN膜は一定の厚さとし、第2のTiN膜の厚さを変えた場合について検討した。

【0018】

まず、第1の実験では、表面に厚さ1000オングストローム(100nm)の SiO_2 膜が形成された半導体ウェハを用意し、本発明の実施例としてその SiO_2 膜上に第1のTiN膜、更にその上に第2のTiN膜を形成した試料、及び、その比較例として第1のTiN膜のみを形成した試料と、第2のTiN膜のみを形成した試料を用意した。

【0019】

更に、実施例に係る試料としては、下の表1に示すように11種類用意した。すなわち、第1のTiN膜を形成するための第1の成膜ガスを、 TiCl_4 ガスの流量を15m³/m、30m³/m、50m³/mの3通りとして、それぞれについて第1のTiN膜の厚さを1

10

20

30

40

50

0 オングストローム (1 nm)、30 オングストローム (3 nm)、50 オングストローム (5 nm)、70 オングストローム (7 nm)、100 オングストローム (10 nm) の5種とした。なお、第1の成膜ガスにおける NH_3 ガスの流量は500 Sccm一定とした。また、実施例に係る各試料における第1及び第2のTiN膜の膜厚の総計は200 オングストローム (20 nm) 一定となるよう、第2のTiN膜を形成した。第2のTiN膜を形成するための第2の成膜ガスにおける TiCl_4 ガスの流量は170 m μ m一定、 NH_3 ガスの流量は100 Sccm一定とした。

【0020】

一方、第1のTiN膜のみが形成された比較例に係る試料としては、実施例に係る試料について第2のTiN膜を形成していないものと、 TiCl_4 ガスの流量を15 m μ m、 NH_3 ガスの流量を500 Sccmとして厚さ200 オングストローム (20 nm) の第1のTiN膜のみを形成したものとの、計9種を用意した。

10

【0021】

また、第2のTiN膜のみが形成された比較例に係る試料は、 TiCl_4 ガスの流量を170 m μ m一定、 NH_3 ガスの流量を100 Sccm一定として第2のTiN膜を形成したものである。第2のTiN膜の厚さは、100 オングストローム (10 nm)、180 オングストローム (18 nm)、150 オングストローム (15 nm)、200 オングストローム (20 nm) の4通りとした。

【0022】

TiN膜の膜質ないしは膜厚の均一性の評価方法としては種々考えられるが、本実験では、半導体ウェハ上の複数箇所でのシート抵抗を測定してその標準偏差を求め、その値から膜厚又は膜質の均一性を判断するという方法を採用した。シート抵抗 [Ω/\square] とは、単位幅、単位長さ当たりの抵抗値をいう。標準偏差の値は小さいほど、シート抵抗の分散の幅は小さく、よって膜質ないしは膜厚がより均一であることを示す。

20

【0023】

【表1】

試料		第1のTiN膜		第2のTiN膜		シート抵抗
		TiCl ₄ (mgm)/NH ₃ (sccm)	膜厚(Å)	TiCl ₄ (mgm)/NH ₃ (sccm)	膜厚(Å)	標準偏差
実施例	1	15/500	50	170/100	150	2.51
	2	15/500	70	170/100	130	2.41
	3	15/500	100	170/100	100	2.64
	4	30/500	50	170/100	150	2.80
	5	30/500	70	170/100	130	2.47
	6	30/500	100	170/100	100	2.89
	7	50/500	50	170/100	150	3.15
	8	50/500	70	170/100	130	3.55
	9	50/500	100	170/100	100	3.89
	10	15/500	30	170/100	170	3.30
	11	15/500	10	170/100	190	3.60
比較例	12	15/500	50	—	—	15.0
	13	15/500	70	—	—	13.8
	14	15/500	100	—	—	11.2
	15	30/500	50	—	—	19.6
	16	30/500	70	—	—	14.3
	17	30/500	100	—	—	10.0
	18	50/500	50	—	—	32.0
	19	50/500	70	—	—	14.5
	20	50/500	100	—	—	11.4
	21	15/500	200	—	—	3.3
	20	—	—	170/100	100	4.99
	21	—	—	170/100	130	4.69
	22	—	—	170/100	150	4.83
	23	—	—	170/100	200	3.89

表1には第1の実験により得られた評価結果がシート抵抗標準偏差の値として示されている。この表1から明らかなように、本発明の方法によって膜質ないしは膜厚の均一性の高いTiN膜が得られることが分かる。なお、第1のTiN膜のみであっても、200オングストロームを越えると、シート抵抗の標準偏差は低くなるが、第1のTiN膜はステップカバレッジが低いという別の問題があるため、近年の半導体デバイスの微細化、高集積化には不適当である。

【0024】

なお、この第1の実験において本発明の方法でTiN膜を形成した後、厚さ4000オングストローム(400nm)のW膜を従来一般の方法で形成したが、良好な膜が得られた。

【0025】

第2の実験では、試料として、表面に厚さ1000オングストローム(100nm)のSiO₂膜が形成された半導体ウェハを用意した。そして、下の表2に示すように、本発明の実施例に係る試料として、TiCl₄ガスの流量を15mgm、NH₃ガスの流量を500sccmとして厚さ50オングストローム(5nm)の第1のTiN膜をSiO₂膜上に形成し、その上に、TiCl₄ガスの流量を170mgm、NH₃ガスの流量を1000sccmとして厚さ150オングストローム(15nm)、250オングストローム(25nm)、350オングストローム(35nm)、450オングストローム(45nm)の第2のTiN膜をそれぞれ形成した4種の試料を作成した。

【0026】

また、比較例としては、第1のTiN膜は形成せずに、第2のTiN膜のみを形成した試料を4種用意した。それぞれの膜厚は、実施例の各試料の第1と第2のTiN膜の厚さの

総計と同じとなるよう、200オングストローム、300オングストローム、400オングストローム、50オングストロームとした。

【0027】

膜質ないしは膜厚の均一性の評価方法としては、第1の実験の場合と同様、シート抵抗の標準偏差を求める方法を採用した。

【0028】

【表2】

試料	第1のTiN膜		第2のTiN膜		シート抵抗 標準偏差	
	TiCl ₄ (mgm)/NH ₃ (sccm)	膜厚(Å)	TiCl ₄ (mgm)/NH ₃ (sccm)	膜厚(Å)		
実施例	1	15／500	50	170／100	150	2.51
	2	15／500	50	170／100	250	3.43
	3	15／500	50	170／100	350	3.33
	4	15／500	50	170／100	450	4.14
比較例	5	—	—	170／100	200	3.89
	6	—	—	170／100	300	4.44
	7	—	—	170／100	400	4.58
	8	—	—	170／100	500	4.13

表2には、この第2の実験による結果が示されており、図2はそれをグラフとしたものである。これらから、本発明の方法により膜質ないしは膜厚の均一性の高いTiN膜が得られることが理解されよう。また、本発明の方法によっても、膜厚の総計が500オングストロームを越えると、第2のTiN膜のみからなるものと効果においては差がなくなるが、これは第2のTiN膜が厚くなるにつれ、第1のTiN膜の効力が低減されるためと考えられる。

【0029】

この第2実験にて本発明の方法で形成されたTiN膜の上に、最上層として厚さ4000オングストローム(400nm)のW膜を従来一般の方法で形成したが、この場合も良好な結果が得られた。

【0030】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、W膜やAl膜の下地層として形成されるTiN膜の膜質ないしは膜厚がより均一となり、WやAlの拡散防止効果等が半導体ウェハ等の基板の全域において均等に得られることとなる。従って、最終製品となる半導体デバイスの性能や歩留まりの向上にも寄与することとなる。

【図面の簡単な説明】

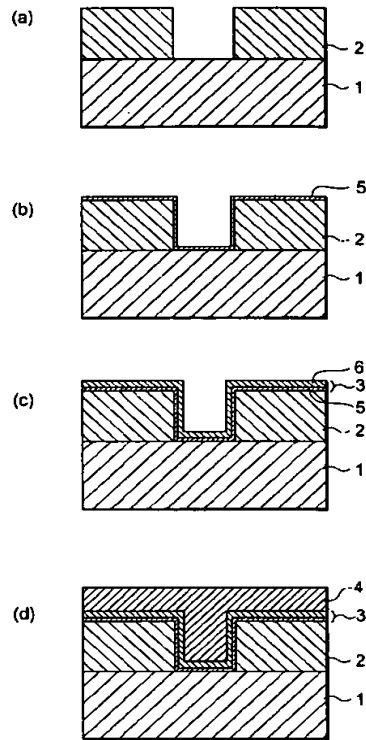
【図1】(a)～(d)は本発明の方法を用いてのTiN膜形成の手順を示す図である。

【図2】本発明による効果を示す実験結果を示すグラフである。

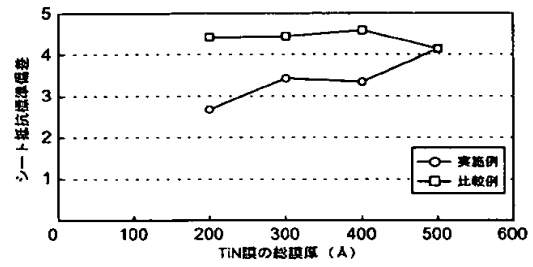
【符号の説明】

- 1 半導体ウェハ、2 SiO₂膜、3 TiN膜、4 W膜、5 第1のTiN膜、6 第2のTiN膜。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 横山 靖典

千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内 アフライド マテリアルズ ジャパン 株式会社内

(72)発明者 樋爪 俊一

千葉県成田市新泉14-3野毛平工業団地内 アフライド マテリアルズ ジャパン 株式会社内

Ｆターム(参考) 4K030 AA03 AA13 BA18 BA38 BB13 CA04 CA05 FA10 JA01 JA05

4M104 BB30 DD43 DD45 FF18 FF22 HH04

5F033 JJ08 JJ19 JJ33 NN06 NN07 PP01 PP04 PP06 PP33 RR04

XX28